

PCT/JP 2004/001316

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.2.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 2月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-039146
[ST. 10/C]: [JP 2003-039146]

RECEIVED	
25 MAR 2004	
WIPO	PCT

出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

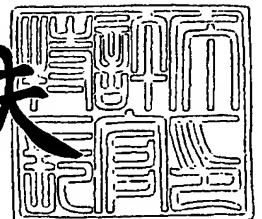
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001859

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 廣田 幸治

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 児玉 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 中澤 巨樹

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリイミド金属積層板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属箔上にポリイミド系樹脂が形成された積層体において、ポリイミド系樹脂が、耐熱温度 350°C 以上であり、 32°C における湿度膨張係数が $1\sim 20\text{ppm}/\%\text{RH}$ であり、且つ 80°C 、 $50\text{wt}\%$ 水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度の平均値が $1.0\mu\text{m}/\text{min}$ 以上であることを特徴とするポリイミド金属積層板。

【請求項 2】 金属箔に接しているポリイミド系樹脂が、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドであって、使用するテトラカルボン酸二無水物が、ピロメリット酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、3, 3', 4, 4'-エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から選ばれた少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物と、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を組み合わせたものであり、且つ3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を使用する全テトラカルボン酸二無水物の5モル%以上、50モル%以下である請求項1記載のポリイミド金属積層板。

【請求項 3】 金属箔に接しているポリイミド系樹脂が、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドであって、使用するジアミンとして、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル及び、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンから選ばれた少なくとも一種のジアミンを含むものである請求項1記載のポリイミド金属積層板。

【請求項 4】 請求項1～3記載のポリイミド金属積層板から製造されるハードディスク用サスペンション。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フレキシブル配線基板やハードディスクドライブのワイアレスサスペンション等に広く使用されている、ポリイミド金属積層板に関するものである。

詳しくは、ポリイミドの耐熱性が良好であり、湿度に対する寸法安定性に優れ、且つウェットエッチング性が良好であるため、高温での部品アッセンブリーが可能で、且つ超微細加工が可能な、高密度回路基板材料に適するポリイミド金属積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

現在、ハードディスクドライブの高密度化・高速化に伴い、ハードディスクドライブ用サスペンションには、主として銅配線がサスペンション上に直接形成された、いわゆるワイアレスサスペンションが用いられている。このワイアレスサスペンションの材料として、銅合金／ポリイミド／SUS304からなるポリイミド金属積層体が広く使用されている。

【0003】

このようなポリイミド金属積層体を用いて、ワイアレスサスペンションを製造する方法として、例えば銅合金層及びSUS304層に所定のパターンを施した後、ポリイミド層をプラズマエッチングにより除去しサスペンションを加工する製造方法が提案されている（特許文献1参照）。このようなプラズマエッチングを用いる方法は、微細な形状を有するポリイミドエッチングが容易であり、且つフライングリードの形成が容易であるため、サスペンションの設計に自由度を持つことができるという利点を持つ。しかしながら、プラズマエッチングはポリイミドのエッチング速度が金属等のエッチング速度に比べ極めて遅く、また、枚葉式でのエッチングとなるため、生産性が非常に悪く、更にプラズマエッチング装置が高価であり、プロセスコストも嵩むという欠点があった。

【0004】

このような問題点を解決するため、ポリイミド層のエッチング方法としてプラ

ズマエッチングの代わりに、アルカリ水溶液によるウェットエッチングが可能なポリイミド層を用いることにより、ウェットエッチングを適用できることが提案されている（特許文献2等参照）。特許文献2には、ポリイミド金属積層板において、ポリイミド層としてアルカリ水溶液によるウェットエッチングが可能であり、金属箔との接着性が良好なものを用いることにより、ウェットエッチング可能な積層板が提案されている。しかし、ポリイミド系樹脂自体の耐熱性には留意されているものの、ポリイミド系樹脂と金属箔界面及び界面近傍の耐熱性には何ら関心がはらわれておらず、ポリイミド金属積層板を加工する際に300℃以上の高温に曝されると、ポリイミド系樹脂と金属箔界面及び界面近傍に剥がれが生じやすいという問題があった。また、ポリイミド系樹脂の熱膨張係数が金属箔の熱膨張係数とほぼ同一の範囲内にあるため、熱処理による寸法安定性に優れるという特徴を有しているが、湿度変化に対する寸法安定性に何ら関心が払われおらず、ポリイミド金属積層板をウェットエッチングにより加工する際、湿度変化の影響により、加工形状が歪むとの問題点が指摘されていた。

【0005】**【特許文献1】**

特開平9-293222号公報

【0006】**【特許文献2】**

特開2002-240193号公報

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、上記の問題に鑑み、ポリイミド金属積層板の加工の際に曝される温度変化・湿度変化に対する寸法安定性に優れる超微細加工が可能なポリイミド金属積層板を提供することにある。また、本発明はアルカリ水溶液によるウェットエッチングが可能なポリイミド金属積層板を提供することにある。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、鋭意検討の結果、金属箔上にポリイミド系樹脂が形成された積

層体において、ポリイミド系樹脂としてポリイミドと金属箔との界面及び界面近傍において350℃以上の耐熱性を有し、32℃における湿度膨張係数が1～20ppm/%RHであり、且つアルカリ水溶液によるウェットエッチングが可能であるポリイミド系樹脂を用いることにより、上記課題を解決でき、ウェットエッチングが可能なポリイミド金属積層板が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

即ち、本発明は、金属箔上にポリイミド系樹脂が形成された積層体において、ポリイミド系樹脂が、耐熱温度350℃以上であり、32℃における湿度膨張係数が1～20ppm/%RHであり、且つ80℃、50wt%水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度の平均値が1.0μm/min以上であることを特徴とするポリイミド金属積層板に関するものである。

【0010】

・【発明の実施の形態】

以下に本発明のポリイミド金属積層板を詳細に説明する。

本発明でいう湿度膨張係数とは、空気雰囲気温度32℃、雰囲気の相対湿度を20%、40%、60%、80%に変えた時、ポリイミド系樹脂の膨張率を、日本ブルカーエイエクセス製サーモメカニカルアナライザー（TMA）を用いて測定し、膨張率の平均値を計算した値である。

【0011】

本発明でいう耐熱温度350℃以上とは、雰囲気温度340～360℃のオーブン中にて5～10分加熱したとき、ポリイミド系樹脂中及び／またはポリイミド系樹脂と金属箔の界面に100μm以上の剥がれが発生しない温度のことである。

【0012】

本発明のポリイミド金属積層板において、金属箔と接するポリイミド系樹脂が、好ましくは、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドであって、使用するテトラカルボン酸二無水物が、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と、ピロメリット酸二無水物、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル無水物）、3, 3', 4, 4'-エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物、2, 2-

ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から選ばれた少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物であり、且つ3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が使用するテトラカルボン酸二無水物の5モル%以上50モル%以下のものであることが好ましい。

【0013】

さらに好ましくは、使用するジアミンとして、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル及び、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンから選ばれた少なくとも一種のジアミンを含むものである。

【0014】

本発明のポリイミド金属積層板の製造方法としては、ポリイミド系樹脂と金属箔とを、加熱圧着して行なうか、ポリイミドの前駆体ワニスを金属箔に塗布した後、乾燥して行なう方法が用いられる。

【0015】

また、本発明のポリイミド金属積層板を、金属箔のエッチング加工、ポリイミドのウェットエッチング加工を施すことにより、ハードディスクドライブのサスペンションへ加工し、使用される。

【0016】

本発明のポリイミド金属積層板は、ポリイミド樹脂層の両面または片面に金属箔が形成されたものがある。金属箔としては特に限定されないが、好ましくはバネ特性を有するものがよい。好ましい具体例としては、ステンレス箔、銅合金箔、ニッケル合金箔、モリブデン箔、4, 2アロイ箔、チタン箔等が挙げられる。さらに好ましくは、ステンレス箔、銅合金箔である。

【0017】

尚、バネ特性とは、金属やゴムが有する弾性的挙動のことをいい、変形を受けた時、元の形に復元する十分な強さを有する特性のことを言う。本発明のポリイミド金属積層板をハードディスクドライブ用サスペンションとして用いる場合、

バネ特性が必要となる。

【0018】

本発明において、金属箔を薄くすることにより、ポリイミド金属積層板が使用される電気機器の小型・軽量化が図れることから望ましく、金属箔の厚みは、好ましくは $2 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【0019】

本発明のポリイミド金属積層板におけるポリイミド系樹脂層としては、ポリイミド、ポリアミドイミド等を挙げることができる。好ましくは、ポリイミドである。ポリイミド系樹脂層は、単層、多層を問わないが、製造が簡便であり、また、特性の制御がしやすい点から、2～3層が好ましい。

【0020】

本発明のポリイミド金属積層板におけるポリイミド系樹脂層において、金属箔と接するポリイミド系樹脂は、熱可塑性ポリイミドであって、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られるものが好ましい。使用するテトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル無水物）、3, 3', 4, 4'-エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から選ばれた少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物と、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を組み合わせたものであり、該熱可塑性ポリイミドの耐熱性を確保する観点から、分子内および分子間のアミノ基とイミン架橋反応を起こす酸二無水物である3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を少なくとも5モル%以上、より好ましくは10モル%以上含むことが求められる。しかし、該酸二無水物を過剰に用いるとウェットエッチング速度が遅くなるという問題があるため、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物は使用する全テトラカルボン酸二無水物の50モル%以下、さらに好ましくは40モル%以下である。

【0021】

上記熱可塑性ポリイミドに使用するジアミンとしては、1, 3-ビス(3-ア

ミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル及び、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンから選ばれた少なくとも一種のジアミンを用いることが好ましい。より好ましいジアミンは、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンである。また、熱可塑性ポリイミドの特性を損なわない範囲内で任意のジアミンを添加することもできる。これらジアミンをこれら以外の任意のジアミンと混合する場合、これら特定ジアミンを70モル%以上混合することが好ましい。より好ましくは、80モル%以上である。

【0022】

任意のジアミンの例としては、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノフェニル)スルホキシド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホキシド、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2

ービス [3- (3-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4- (アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、

【0023】

4, 4'-ビス [3- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [3- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、ビス [4- {4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ} フェニル] スルホン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス (3- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (3- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (2- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (2- (3-アミノフェノキシ) フ

フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (2- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (2- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (2- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (2- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (3- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (3- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (3- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (4- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (2- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (2- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (2- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (3- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) - 2-メチルベンゼン、1, 3-ビス (3- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) - 4-メチルベンゼン、1, 3-ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) - 2-エチルベンゼン、1, 3-ビス (3- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) - 5-sec-ブチルベンゼン、1, 3-ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) - 2, 5-ジメチルベンゼン、

【0024】

1, 3-ビス (4- (2-アミノ-6-メチルフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (2- (2-アミノ-6-エチルフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (2- (3-アミノフェノキシ) - 4-メチルフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (2- (4-アミノフェノキシ) - 4-tert-ブチルフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) - 2, 5-ジ-tert-ブチルベンゼン、1, 4-ビス (3- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) - 2, 3-ジメチルベンゼン、1, 4-ビス (3- (

2-アミノ-3-プロピルフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (3- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) -4-メチルベンゼン、1, 2-ビス (3- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) -3-n-ブチルベンゼン、1, 2-ビス (3- (2-アミノ-3-プロピルフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、ビス (10-アミノデカメチレン) テトラメチルジシロキサン、ビス (3-アミノフェノキシメチル) テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。これらジアミンを30モル%未満の割合で混合することができる。好ましくは、20モル%未満である。

【0025】

前述の熱可塑性ポリイミドを製造する場合、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物の反応モル比は、0.75~1.25の範囲が、反応の制御が容易であること、および、合成される熱可塑性ポリイミドの加熱流動性が良好であることから、好ましく、更に好ましくは、0.90~1.10である。

【0026】

熱可塑性ポリイミドの厚みは、金属箔と同様に、薄くすることにより、ポリイミド金属積層板が使用される電気機器の小型・軽量化が図れることから、0.5~50 μ mが好ましく、さらに好ましくは、1~25 μ mである。

【0027】

金属に直接、接する熱可塑性ポリイミドに積層することのできるポリイミド系樹脂層としては、前述の熱可塑性ポリイミド樹脂の他、市販の非熱可塑性ポリイミドフィルムが利用でき、鐘淵化学株式会社製：商品名アピカルNPI、アピカルHP（登録商標）、東レ・デュポン株式会社製：商品名KaptonEN（登録商標）等が好ましく用いられる。

【0028】

また、金属に直接、接する熱可塑性ポリイミドに積層することのできるポリイミド系樹脂層としては、ポリイミド金属積層板の特性を損なわない範囲内で、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られる任意のポリイミドも利用することができる。使用するジアミンとしては、例えば、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジル

アミン、p-アミノベンジルアミン、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノフェニル)スルホキシド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホキシド、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、

【0029】

ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(アミノフェノキシ)フェニル]スルホ

キシド、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、4, 4'-ビス [3- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [3- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、ビス [4- {4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ} フェニル] スルホン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス (3- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (3- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (2- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (2- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (2- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (2- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (2- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (2- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (3- (3-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (3- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (3- (2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、

【0030】

1, 2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 2-

ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(4-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)-2-メチルベンゼン、1, 3-ビス(3-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)-4-メチルベンゼン、1, 3-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)-2-エチルベンゼン、1, 3-ビス(3-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)-5-sec-ブチルベンゼン、1, 3-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)-2, 5-ジメチルベンゼン、1, 3-ビス(4-(2-アミノ-6-メチルフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(2-(2-アミノ-6-エチルフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(2-(3-アミノフェノキシ)-4-メチルフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(2-(4-アミノフェノキシ)-4-tert-ブチルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)-2, 5-ジ-tert-ブチルベンゼン、1, 4-ビス(3-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)-2, 3-ジメチルベンゼン、1, 4-ビス(3-(2-アミノ-3-プロピルフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)-4-メチルベンゼン、1, 2-ビス(3-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)-3-n-ブチルベンゼン、1, 2-ビス(3-(2-アミノ-3-プロピルフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(10-アミノデカメチレン)テトラメチルジシロキサン、ビス(3-アミノフェノキシメチル)テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して、用いることができる。

【0031】

金属に直接、接する熱可塑性ポリイミドに積層することのできるポリイミド系樹脂組成物を合成する際に使用される酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3-フルオロピロメリット酸二無水物、3, 6-ジフルオロピロメ

リット酸二無水物、3, 6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3'', 4, 4''-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3''', 4, 4'''-クァテルフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3''', 4, 4'''-キルクフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、メチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 1-エチニリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 2-エチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 3-トリメチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 4-テトラメチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 5-ペンタメチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ジフルオロメチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1, 2-エチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-1, 3-トリメチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロ-1, 4-テトラメチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロ-1, 4-テトラメチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカフルオロ-1, 5-ペンタメチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、オキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、チオ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、スルホニル-4, 4'-ジフタル酸二無水物、

【0032】

1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルシロキサン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス〔2-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-2-プロピル〕ベンゼン二無水物、1, 4-ビス〔2-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-2-プロピル〕ベンゼン

二無水物、ビス〔3- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル〕メタン二無水物、ビス〔4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル〕メタン二無水物、2, 2-ビス〔3- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル〕プロパン二無水物、2, 2-ビス〔4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル〕プロパン二無水物、2, 2-ビス〔3- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル〕-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス〔4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル〕プロパン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジメチルシラン二無水物、1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビス (シクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、カルボニル-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、メチレン-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、1, 2-エチレン-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、1, 1-エチニリデン-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、オキシ-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、

【0033】

チオ-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物

、2, 2'-ジフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5, 5'-ジフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、6, 6'-ジフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、6, 6'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 5, 5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 6, 6'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5, 5', 6, 6'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサキス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3'-ジフルオロオキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、5, 5'-ジフルオロオキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、6, 6'-ジフルオロオキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロオキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)オキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)オキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、6, 6'-ビス(トリフルオロメチル)オキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3', 5, 5'-テトラキス(トリフルオロメチル)オキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3', 6, 6'-テトラキス(トリフルオロメチル)オキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、5, 5', 6, 6'-テトラキス(トリフルオロメチル)オキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3', 5, 5', 6, 6'-ヘキサキス(トリフルオロメチル)オキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3'-ジフルオロスルホニル-4, 4'-ジフタル酸二無水物、5, 5'-ジフルオロスルホニル-4, 4'-ジフタル酸二無水物、6, 6'-ジフルオロスルホニル-4, 4'-ジフ

タル酸二無水物、3, 3', 5, 5', 6, 6' -ヘキサフルオロスルホニル-4, 4' -ジフタル酸二無水物、3, 3' -ビス (トリフルオロメチル) スルホニル-4, 4' -ジフタル酸二無水物、5, 5' -ビス (トリフルオロメチル) スルホニル-4, 4' -ジフタル酸二無水物、6, 6' -ビス (トリフルオロメチル) スルホニル-4, 4' -ジフタル酸二無水物、

【0034】

3, 3', 5, 5' -テトラキス (トリフルオロメチル) スルホニル-4, 4' -ジフタル酸二無水物、3, 3', 6, 6' -テトラキス (トリフルオロメチル) スルホニル-4, 4' -ジフタル酸二無水物、5, 5', 6, 6' -テトラキス (トリフルオロメチル) スルホニル-4, 4' -ジフタル酸二無水物、3, 3', 5, 5', 6, 6' -ヘキサキス (トリフルオロメチル) スルホニル-4, 4' -ジフタル酸二無水物、3, 3' -ジフルオロ-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、5, 5' -ジフルオロ-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、6, 6' -ジフルオロ-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、3, 3', 5, 5', 6, 6' -ヘキサフルオロ-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、3, 3' -ビス (トリフルオロメチル) -2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、5, 5' -ビス (トリフルオロメチル) -2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、6, 6' -ジフルオロ-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、3, 3', 5, 5' -テトラキス (トリフルオロメチル) -2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、3, 3', 6, 6' -テトラキス (トリフルオロメチル) -2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、5, 5', 6, 6' -テトラキス (トリフルオロメチル) -2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、3, 3', 5, 5', 6, 6' -ヘキサキス (トリフルオロメチル) -2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、9-フェニル-9- (トリフルオロメチル) キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス (トリフルオロメチル) キ

サンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ〔2, 2, 2〕オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシ)フェニル〕フルオレン二無水物、9, 9-ビス〔4-(2, 3-ジカルボキシ)フェニル〕フルオレン二無水物等が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して、使用することができる。

【0035】

上記ポリイミド系樹脂の厚みは、金属箔と同様に、薄くすることにより、ポリイミド金属積層板が使用される電気機器の小型・軽量化が図れることから、12.5~75 μ mが好ましく、さらに好ましくは、12.5~25 μ mである。

【0036】

上記ポリイミド系樹脂は、一般的にはN-メチルピロリドン (NMP)、メチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジメチルスルフォキシド (DMSO)、硫酸ジメチル、スルフォラン、ブチロラクトン、クレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール、シクロヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライム、トリグライムなどの溶媒中において、上記テトラカルボン酸二無水物と上記ジアミンを所定の割合で混合し、反応温度0~100℃の範囲内で反応させることにより、ポリイミド系樹脂の前駆体溶液が得られ、さらに、この溶液を200℃~500℃の高温雰囲気中で熱処理して、イミド化する等の公知の方法により得られる。

【0037】

本発明のポリイミド金属積層板は、例えばポリイミド系樹脂と金属箔とを加熱圧着することにより製造することができる。ポリイミド系樹脂と金属箔とを加熱圧着する方法について述べる。加熱圧着する方法について制限はないが、例えば、代表的な方法として、加熱プレス法及び／又は熱ラミネート法等が挙げられる。加熱プレス法としては、例えば、ポリイミド系樹脂と金属箔をプレス機の所定のサイズに切りだし、重ね合わせを行ない加熱プレスにより加熱圧着することにより製造できる。加熱温度としては、150~600℃の温度範囲が望ましい。加圧力としては、制限はないが、好ましくは0.01~50MPaで製造できる。加圧時間としては、特に制限はない。

【0038】

熱ラミネート方法としては、特に制限は無いが、ロールとロール間に挟み込み、張り合わせを行なう方法等が好ましい。ロールは金属ロール、ゴムロール等が利用できる。材質に制限はないが、金属ロールとしては、鋼材やステンレス材料が使用される。表面にクロムメッキ等が処理されたロールを使用することが好ましい。ゴムロールとしては、金属ロールの表面に耐熱性のあるシリコンゴム、フッ素系のゴムを使用することが好ましい。ラミネート温度としては、100～300℃の温度範囲が好ましい。加熱方式は、伝導加熱方式の他、遠赤外等の輻射加熱方式、誘導加熱方式等も利用できる。

【0039】

熱ラミネート後、加熱アニールすることも好ましい。加熱装置として、通常の加熱炉、オートクレーブ等が利用できる。加熱雰囲気として、空気、イナートガス（窒素、アルゴン）等が利用できる。加熱方法としては、フィルムを連続的に加熱する方法またはフィルムをコアに巻いた状態で加熱炉に放置する方法のどちらの方法も好ましい。加熱方式としては、伝導加熱方式、輻射加熱方式、及び、これらの併用方式等が好ましい。加熱温度は、200～600℃の温度範囲が好ましい。加熱時間は、0.05～5000分の時間範囲が好ましい。

【0040】

また、本発明のポリイミド金属積層板は、ポリイミド系樹脂の前駆体ワニスを金属箔に塗布した後、乾燥することにより製造することができる。金属箔上に熱可塑性ポリイミドの溶液、または、該熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液（以下、これらを総称してワニスという）を直接塗布・乾燥することにより製造することが出来る。ワニスは、前記の特定のジアミンとテトラカルボン酸二無水物を溶媒中で重合して得られた溶液である。

【0041】

金属箔上に直接塗布する方法としては、ダイコーター、コンマコーター、ロールコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、スプレーコーター等の公知の方法が採用できる。塗布する厚み、ワニスの粘度等に応じて適宜利用できる。

【0042】

塗布したウニスを乾燥・キュアする方法は、通常の加熱乾燥炉が利用できる。乾燥炉の雰囲気としては、空気、イナートガス（窒素、アルゴン）等が利用できる。乾燥の温度としては、溶媒の沸点により適宜選択するが、60～600℃の温度範囲が好適に利用される。乾燥の時間は、厚み、濃度、溶媒の種類により適宜選択するが0.05～500分程度で行なうのが望ましい。

【0043】

本発明のポリイミド金属積層板のポリイミド系樹脂層の耐熱温度は、雰囲気温度340℃～360℃、好ましくは350℃付近のオープン中にて5～10分加熱したとき、ポリイミド系樹脂中及び／またはポリイミド系樹脂と金属箔の界面に100 μ m以上の剥がれが発生しないことが必要である。本発明のポリイミド金属積層板は、フレキシブル配線板やサスペンションに加工され、チップやスライダをポリイミド金属積層板上にアッセンブルする際に、350℃程度の加熱雰囲気に曝される。その際に剥がれが発生しないことが望まれるからである。

【0044】

オープン中の雰囲気は、空気である。雰囲気温度とは、ポリイミド金属積層板の温度が340～360℃、好ましくは350℃になる温度のことであり、オープン中の全体の温度が340～360℃、好ましくは350℃になっていることは必要としない。オープン中にて5～10分程度加熱する必要があるが、好ましくは、10分の加熱が必要である。長時間における耐熱性が望まれるからである。オープン中にて加熱中及び／または加熱後において、100 μ m以上の剥がれが発生しないことが必要であるが、ここで剥がれが発生する場所は、ポリイミド系樹脂、ポリイミド系樹脂と金属箔の界面、どちらでもよく、剥がれの場所は問わず、剥がれないことが必要である。剥がれの大きさは、100 μ m未満の大きさであれば、外観上問題ないが、好ましくは、50 μ m未満、より好ましくは0.1 μ m未満である。

【0045】

また、本発明のポリイミド系樹脂は32℃における湿度膨張係数が1～20ppm/%RHであることが、湿度に対するポリイミド金属積層板の寸法安定性の観点から、必要である。湿度膨張係数は、小さいほうが、湿度に対する寸法安定性が優れるので好ましい。好ましくは1～15ppm/%RH、より好ましくは1～10ppm/%RHである

。一般的に、ポリイミドの湿度膨張係数は、ポリイミドの吸水率を低くすること及び、熱膨張係数を低下させることにより、低減することが可能である。すなわち、ポリイミドのポリマー鎖に含まれるイミド基の濃度を低減することにより、吸水率を下げることができ、ポリイミドの骨格を剛直な構造にすることにより、熱膨張係数を下げることができる。

【0046】

本発明のポリイミド金属積層板のポリイミド系樹脂は、80℃、50wt%の水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度の平均値が1.0 μ m/min以上であることが必要である。より好ましくは1.5 μ m/min以上である。エッチング速度は大きいほど、ポリイミド系樹脂の加工形状が良いことから好ましいが、エッチング速度が5.0 μ m/min未満の方が、加工形状のコントロールが容易であるため好ましい。ポリイミド系樹脂が二層以上のポリイミド系樹脂で形成されている場合は、用いられている全ての層のポリイミド系樹脂のエッチング速度の平均値が1.0 μ m/min以上であれば良く、構成するそれぞれの層のエッチング速度の値は限定されない。ここで、エッチング速度の平均値とは、ポリイミド系樹脂の厚みを、ポリイミド系樹脂を全てエッチング除去するために必要とした時間で割った値のことである。平均値1.0 μ m/min以上の場合には、エッチングの際の生産性がよい。エッチング速度は、ポリイミド系樹脂の分子構造により変化する。従って、ポリイミド系樹脂に使用するジアミンと酸二無水物の構造に依存し、エッチング速度は変化するため、使用できるジアミンと酸二無水物の種類と量に制約がある。

【0047】

本発明のポリイミド金属積層板のポリイミド系樹脂をエッチング加工する場合、エッチング液は、アルカリ水溶液であればよく、上記80℃、50wt%の水酸化カリウム水溶液に限定されるものではない。エッチング液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等を用いることができる。アルカリ水溶液にポリイミドとの親和性を向上させ、エッチングを促進させるために、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ヒドラジン1水和物、エチレンジアミン、ジメチルアミン等を含有させることも好ましい。含有する割合は、5～80%の割合で混合するこ

とが可能である。好ましくは、30～50%の割合である。

【0048】

本発明によれば、耐熱性、湿度に対する寸法安定性、ポリイミドエッチング性に優れたポリイミド金属積層体が得られる。そのため、本発明のポリイミド金属積層板は、特にハードディスク用サスペンションとして好適に使用される。

【0049】

ハードディスク用サスペンションの作成方法としては、一般的に以下の方法により行なうことができる。

【0050】

まず、回路を形成する本発明の金属積層板の金属表面に感光性樹脂を塗布または、張り合せにより形成する。そこに、所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させ、感光性樹脂が感度を持つ波長の電磁波を照射する。所定の現像液にて未露光部を溶出させ、所望の回路の像を金属上に形成する。その状態のものを塩化第二鉄等の金属を溶解することができる溶液に浸漬または、溶液を基板上に噴霧することにより露出している金属を溶解させた後に、所定の剥離液で感光性樹脂を剥離し、回路とする。

【0051】

次いで、該金属表面に形成した回路上に同様にして所望のパターン像が描かれたマスクを密着させウェットエッチングプロセスにて絶縁樹脂層をパターンニングする。

【0052】

パターンニングを行なった後、レーザー溶接等により、ロードビームと呼ばれるステンレス加工品と接合することにより、サスペンションが作成できる。

【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づき、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例における各種特性の評価は以下の方法による。

【0053】

〔耐熱性の評価〕

金属箔上にポリイミド系樹脂層を形成し、ポリイミド金属積層板を作成した。

次いで、雰囲気温度が350℃となっているイナートオープン中に導入し、10分間放置した。その後、当該ポリイミド金属積層板をイナートオープンから取りだし、室温まで冷却した後、ポリイミド系樹脂の表面から、100倍の実体顕微鏡にて剥がれが発生していないか確認を行なった。また、剥がれが存在していた場合、剥がれの大きさを測定し、100 μ m以上のものがあった場合には、不合格、100 μ m以上のものがなかった場合は、耐熱性が350℃以上であり、合格と判定した。

〔湿度膨張係数の測定〕

金属箔上にポリイミド系樹脂層を形成し、ポリイミド金属積層板を作成した。次いで、金属箔をエッチングにより除去し、サーモメカニカルアナライザー（日本ブルカーエイエックスエス社製）に露点制御ガス発生装置（日本ブルカーエイエックスエス社製）から発生したガスを導入し、温度を32℃に保持し、相対湿度を20%、40%、60%、80%に変化させ、各相対湿度における膨張率を測定し、平均の湿度膨張係数を求めた。

〔エッチング速度の平均値測定〕

金属箔上にポリイミド系樹脂を形成し、ポリイミド系樹脂の厚みを測定し、金属箔を残したままの状態、80℃の50%水酸化カリウム水溶液に浸漬し、ポリイミド系樹脂が全てなくなる時間を測定した。初期のポリイミド系樹脂の厚みを、ポリイミド系樹脂が全て無くなる時間で割った値をエッチング速度の平均値とした。

【0054】

また、実施例等に用いた溶剤、酸二無水物、ジアミンの略称は以下の通りである。

DMAc：N，N'－ジメチルアセトアミド

NMP：N－メチル－2－ピロリドン

PPD：p－フェニレンジアミン

ODA：4，4'－ジアミノジフェニルエーテル

m-BP：4，4'－ビス（3－アミノフェノキシ）ビフェニル

APB：1，3－ビス（3－アミノフェノキシ）ベンゼン

APB5：1，3－ビス（3－（3－アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン

DABP: 3, 3'-ジアミノベンゾフェノン

TMHQ: p-フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル無水物)

TMEG: 3, 3', 4, 4'-エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物

ESDA: 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

BTDA: 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

PMDA: ピロメリット酸二無水物

BPDA: 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

【0055】

合成例 1

<熱可塑性ポリイミド前駆体の合成>

表 1 に記載したテトラカルボン酸二無水物及びジアミンを秤量し、1000ml のセパラブルフラスコの中でDMAc630g に窒素気流下にて溶解させた。溶解後、6時間攪拌を続けて重合反応を行ない、熱可塑性ポリイミド前駆体ワニスA~Gを得た。

【0056】

【表 1】

表1

導入量(モル)	A	B	C	D	E	F	G
BTDA	0.08	0.06	0.02	0.06	0.06	0.07	0.11
PMDA	0.16				0.12	0.14	0.11
TMHQ		0.12					
TMEG			0.17				
ESDA				0.11			
APB	0.24	0.19	0.19	0.18			0.23
APB5					0.18		
m-BP						0.21	

【0057】

合成例 2

<熱可塑性ポリイミド前駆体の合成>

表 2 に記載したテトラカルボン酸二無水物及びジアミンを秤量し、1000ml のセパラブルフラスコの中でDMAc630g に窒素気流下にて溶解させた。溶解後、6時間攪拌を続けて重合反応を行ない、熱可塑性ポリイミド前駆体ワニスH~Kを得た。

【0058】

【表2】

表2

	H	I	J	K
導入量(モル)				
BTDA	0.01		0.15	0.09
PMDA	0.24	0.16	0.07	0.19
BPDA		0.08		
APB	0.25	0.24	0.23	
ODA				0.29

【0059】

合成例3

<非熱可塑性ポリイミド前駆体の合成>

ジアミン成分としてPPDを7.7モル、ODAを1.15モル、m-BPを1.15モル秤量した。テトラカルボン酸成分として、BPDAを5.4モル、PMDAを4.45モル秤量した。DMAcとNMP混合溶媒に溶解し混合した。溶媒の比率は、前者23重量%、後者77重量%であった。得られたポリアミック酸ワニスの粘度はE型粘度計にて25℃において30000cpsであり、塗工に適したものであった。

【0060】

実施例1

<片面ポリイミド金属積層体の製造>

市販の銅合金箔（オーリン社製、商品名：C7025、厚み：18 μ m）上に、熱可塑性ポリイミド層として、合成例1のA～Gのポリアミック酸ワニスをそれぞれ塗布し、乾燥を行い7種の片面金属積層体A'～G'を作製した。ポリアミック酸ワニスの塗布には、リバースロールコーターを使用し、塗布・乾燥後のポリイミド層の厚みは13 μ mであった。尚、乾燥条件は100℃、150℃、200℃、250℃、300℃で各5分間段階的に熱処理を行なった。

【0061】

<ポリイミド金属積層体の評価>

得られたポリイミド金属積層体を用いて、耐熱性とエッチング速度の平均値を前述のように測定した。また、金属箔を塩化第二鉄水溶液を用いてエッチング除

去し、前述の方法により湿度膨張係数を測定した。結果を表3に示す。

【0062】

【表3】

表3

	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'
耐熱性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
エッチング速度($\mu\text{m}/\text{min}$)	1.3	1.5	1.6	1.2	1.3	1.2	1
湿度膨張係数(ppm/%RH)	16	18	18	18	13	16	16

【0063】

実施例2

<片面ポリイミド金属積層体の製造>

市販の銅合金箔（オーリン社製、商品名：C7025、厚み： $18\mu\text{m}$ ）上に、熱可塑性ポリイミド層として、合成例1のA～Gのポリアミック酸ワニスそれぞれを塗布し、乾燥を行い、次いで、非熱可塑性ポリイミドとして、合成例3のポリアミック酸ワニスを塗布、乾燥を行ない、片面ポリイミド金属積層体A'～G'を作製した。合成例1のポリアミック酸ワニスの塗布には、リバースロールコーターを使用し、合成例3のポリアミック酸ワニスの塗布には、ダイコーターを使用した。塗布・乾燥後のポリイミド層の厚みはそれぞれ $2\mu\text{m}$ 、 $11\mu\text{m}$ であった。尚、乾燥条件は 100°C 、 150°C 、 200°C 、 250°C 、 300°C 、 350°C で各5分間段階的に熱処理を行なった。

【0064】

<ポリイミド金属積層体の評価>

得られたポリイミド金属積層体を用いて、耐熱性とエッチング速度の平均値を前述のように測定した。また、金属箔を塩化第二鉄水溶液を用いてエッチング除去し、前述の方法により湿度膨張係数を測定した。結果を表4に示す。

【0065】

【表4】

表4

	A''	B''	C''	D''	E''	F''	G''
耐熱性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
エッチング速度($\mu\text{m}/\text{min}$)	1.1	1.3	1.3	1	1.1	1.1	1
湿度膨張係数(ppm/%RH)	11	12	12	12	10	11	11

【0066】

実施例 3

<両面接着シートの製造>

非熱可塑性ポリイミド層として、市販のポリイミドフィルム（鐘淵化学工業社製、商品名：アピカル（登録商標）12.5NPI、厚み：12.5 μ m）の両面に合成例1のA～Gのポリアミック酸ワニス塗布・乾燥し、両面接着シートを作製した。合成例1の熱可塑性ポリアミック酸ワニスの塗布には、リバースロールコーターを使用し、塗布・乾燥後のポリイミド層の総厚みは18 μ mであった。尚、乾燥条件は100℃、150℃、200℃、250℃、300℃で各5分間段階的に熱処理を行なった。

【0067】

<熱プレスの実施>

金属として、銅合金箔（オーリン社製、商品名：C7025（特注銘柄）、厚み：18 μ m）とステンレス箔（新日鐵株式会社製、商品名：SUS304H-TA、厚み：20 μ m）を使用した。両面接着シートにC7025とSUS304H-TA箔を各々重ね合わせたものをクッション材（金陽株式会社製、商品名：キンヨーボードF200）ではさみ、加熱プレス機で250℃、70kg/cm²の条件下で、60分間加熱圧着して、SUS304H-TA／熱可塑性ポリイミド／非熱可塑性ポリイミド／熱可塑性ポリイミド／C7025の5層からなるポリイミド金属積層体A'''～G'''を作製した。

【0068】

<ポリイミド金属積層体の評価>

得られたポリイミド金属積層体A'''～G'''を用いて、耐熱性を前述のように測定した。また、ステンレス箔を塩化第二鉄水溶液を用いてエッチング除去し、前述の方法によりエッチング速度の平均値を測定した。ステンレス箔と銅合金箔を塩化第二鉄水溶液を用いてエッチング除去し、前述の方法により湿度膨張係数を測定した。結果を表5に示す。

【0069】

【表 5】

表5

	A'''	B'''	C'''	D'''	E'''	F'''	G'''
耐熱性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
エッチング速度($\mu\text{m}/\text{min}$)	1.5	1.7	1.8	1.4	1.5	1.4	1.2
湿度膨張係数(ppm/%RH)	16	17	17	17	15	16	18

【0070】

実施例1～3のポリイミド金属積層板をハードディスク用サスペンションとして加工した場合、ポリイミドのエッチング速度が速く、加工形状も良好なものが得られ、高生産性・高品質のサスペンションを製造可能であった。

【0071】

比較例 1

<ポリイミド金属積層体の製造及び評価>

熱可塑性ポリイミドとして合成例2のH～Kの熱可塑性ポリイミド前駆体を用いた以外、実施例1と同様の方法で、ポリイミド金属積層板H'～K'を製造し、評価を行なった。結果を表6に示す。

【0072】

【表 6】

表6

	H'	I'	J'	K'
耐熱性	不合格	不合格	合格	合格
エッチング速度($\mu\text{m}/\text{min}$)	1.6	1.4	0.5	1.4
湿度膨張係数(ppm/%RH)	18	16	16	25

【0073】

比較例 2

<ポリイミド金属積層体の製造及び評価>

熱可塑性ポリイミドとして合成例2のH～Kの熱可塑性ポリイミド前駆体を用いた以外、実施例2と同様の方法で、ポリイミド金属積層板H''～K''を製造し、評価を行なった。結果を表7に示す。

【0074】

【表 7】

表7

	H''	I''	J''	K''
耐熱性	不合格	不合格	合格	合格
エッチング速度($\mu\text{m}/\text{min}$)	1.5	1.5	0.9	1.5
湿度膨張係数(ppm/%RH)	13	11	11	21

【0075】

比較例 3

<ポリイミド金属積層体の製造及び評価>

熱可塑性ポリイミドとして合成例 2 の H~K の熱可塑性ポリイミド前駆体を用いた以外、実施例 3 と同様の方法で、ポリイミド金属積層板 H'''~K''' を製造し、評価を行なった。結果を表 8 に示す。

【0076】

【表 8】

表8

	H'''	I'''	J'''	K'''
耐熱性	不合格	不合格	合格	合格
エッチング速度($\mu\text{m}/\text{min}$)	1.8	1.6	0.8	1.6
湿度膨張係数(ppm/%RH)	17	17	17	22


【0077】

比較例 1~3 のポリイミド金属積層板をハードディスク用サスペンションとして使用した場合、ポリイミドのエッチング速度が遅く、ポリイミドの形状も設計値から大きくずれ、サスペンションとして望まれる形状のものが製造できなかった。

【0078】

【発明の効果】

本発明によれば、ポリイミドと金属箔界面及び界面近傍の耐熱性を向上し、ポリイミドの湿度変化に対する膨張・収縮を極力抑えることにより、ポリイミド金属積層板の加工の際に曝される温度変化・湿度変化に対する寸法安定性に優れるポリイミド金属積層板を提供することができる。従って、本発明の積層板を用いることにより、高温での部品実装に対応でき、超微細加工が可能となる。また、アルカリ溶液によるエッチング速度が速いポリイミド金属積層板が得られるので、エッチングにおける生産性を上げることができる。よって、特に、ハードディ



スクドライブのサスペンション材料として好適に使用される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性が良好で、寸法安定性に優れる、アルカリ溶液によるエッチング加工が可能な、ポリイミド金属積層板を提供する。

【解決手段】 金属箔上にポリイミド系樹脂が形成された積層体において、ポリイミド系樹脂が、雰囲気温度340～360℃のオープン中にて5～10分加熱したとき、ポリイミド系樹脂中及び／またはポリイミド系樹脂と金属箔の界面に100 μ m以上の剥がれが発生しないものであり、32℃における湿度膨張係数が1～20ppm/%RHであり、且つ80℃、50wt%水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度の平均値が1.0 μ m/min以上であるポリイミド金属積層板。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-039146
受付番号	50300252773
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成15年 2月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 2月18日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 3 9 1 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
氏 名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号
氏 名 三井化学株式会社